

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09005991
PUBLICATION DATE : 10-01-97

APPLICATION DATE : 23-06-95
APPLICATION NUMBER : 07157327

APPLICANT : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD;

INVENTOR : BESSHO NOBUO;

INT.CL. : G03F 7/004 G02B 5/20 G03F 7/027 G03F 7/028 G03F 7/033 G03F 7/038

TITLE : RADIATION-CURABLE COMPOSITION FOR PRODUCING DRY FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a dry film with a radiation-curable compsn. layer having high uniformity in thickness and high releasability from the substrate and excellent in transferability by using a specified copolymer as a polymer binder.

CONSTITUTION: This radiation-curable compsn. contains a polymer binder, a multifunctional monomer, an optical radical generating agent and a colorant. The polymer binder is a copolymer of monomers including at least a monomer having an acid group and a macromonomer. The acid group is e.g. a carboxyl group or a sulfonic acid group. The monomer having the acid group is e.g. acrylic acid or methacrylic acid and the macromonomer is e.g. polystyrene having an acryloyl group at one terminal.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-5991

(43) 公開日 平成9年(1997)1月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 1 2		G 0 3 F 7/004	5 1 2
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 3 F 7/027	5 0 2		G 0 3 F 7/027	5 0 2
7/028			7/028	
7/033			7/033	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-157327

(22) 出願日 平成7年(1995)6月23日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 根本 宏明

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 宇田川 忠彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 別所 信夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 ドライフィルム製造用放射線硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】 厚みの均一性が高く、支持体からの剥離性が高く転写性に優れた放射線硬化性組成物層を有するドライフィルムを製造することができ、しかも、カラーフィルターの製造に供された場合に、現像処理において未溶解物が残存することを有効に防止することができるドライフィルム製造用放射線硬化性組成物を提供することを目的とする。

【構成】 バインダーポリマー (A)、多官能性モノマー (B)、光ラジカル発生剤 (C) および着色剤 (D) を含有してなり、前記バインダーポリマー (A) が、少なくとも酸基を有するモノマーおよびマクロモノマーを含有してなるモノマーの共重合体であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダーポリマー（A）、多官能性モノマー（B）、光ラジカル発生剤（C）および着色剤（D）を含有してなり、

前記バインダーポリマー（A）が、少なくとも酸基を有するモノマーおよびマクロモノマーを含有してなるモノマーの共重合体であることを特徴とするドライフィルム製造用放射線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ドライフィルム製造用放射線硬化性組成物に関するものであり、特に、カラー液晶表示装置や撮像素子に用いられるカラーフィルターを製造するために好適なドライフィルム製造用放射線硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、カラー液晶表示装置やカラー撮像素子においては、赤色、緑色および青色の三原色の画素アレイが配置されてなるカラーフィルターが用いられる。かかるカラーフィルターを簡便にかつ安価に製造する方法の一つとして、ドライフィルム法が知られている。ここで、ドライフィルムとは、フィルム状支持体上に放射線硬化性組成物層が形成されたものである。

【0003】このドライフィルム法においては、例えば赤色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物をフィルム状の支持体上に塗布して乾燥することにより、支持体上に放射線硬化性組成物層が形成されたドライフィルムを得る。そして、この放射線硬化性組成物層を支持体からカラーフィルター形成用の基板に転写し、次いで、この転写膜をフォトマスクを介して露光した後、適宜の現像液を用いて現像することにより、赤色の画素形成体が特定のパターンに従って配置された赤色の画素アレイを基板上に形成する。さらに、緑色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物および青色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物のそれぞれを用い、上記と同様に放射線硬化性組成物層の形成、放射線硬化性組成物層の転写、転写膜の露光および現像を行うことにより、緑色の画素アレイおよび青色の画素アレイを同一の基板上に形成し、これによって、カラーフィルターが得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法において従来の放射線硬化性組成物を用いる場合には、次のような問題がある。

（1）放射線硬化性組成物層を形成する工程においては、支持体上に厚みの均一性の高い塗布膜を形成することが困難である。

（2）放射線硬化性組成物層を基板に転写する工程においては、ドライフィルムを構成する支持体からの剥離性が不十分なものであるため、得られる転写膜は、その一部が欠落したものとなったり、その表面が荒れたものと

なったりする。

（3）露光された転写膜を現像する工程においては、現像液に対して溶解しない物質（以下、「未溶解物」という。）が画素形成部以外の領域に残存するため、得られるカラーフィルターは、未溶解物の存在によって全体として光の透過率が小さいものとなり、例えば当該カラーフィルターを使用したカラー液晶表示装置は、表示におけるコントラストが低いものとなる。特に、未溶解物が残存する個所に後続の工程により画素形成体が形成された場合には、当該画素形成体は、未溶解物の介在によって基板に対する密着性が不十分なものとなるために基板から剥離して欠損しやすいものとなる。

【0005】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、厚みの均一性が高く、支持体からの剥離性が高く転写性に優れた放射線硬化性組成物層を有するドライフィルムを製造することができ、しかも、カラーフィルターの製造に供された場合に、現像処理において未溶解物が残存することを有効に防止することができるドライフィルム製造用放射線硬化性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のドライフィルム製造用放射線硬化性組成物は、バインダーポリマー（A）、多官能性モノマー（B）、光ラジカル発生剤（C）および着色剤（D）を含有してなり、前記バインダーポリマー（A）が、少なくとも酸基を有するモノマーおよびマクロモノマーを含有してなるモノマーの共重合体であることを特徴とする。

【0007】以下、本発明のドライフィルム製造用放射線硬化性組成物について具体的に説明する。本発明のドライフィルム製造用放射線硬化性組成物は、特定の共重合体よりなるバインダーポリマーである（A）成分と、多官能性モノマーである（B）成分と、光ラジカル発生剤である（C）成分と、着色剤である（D）成分とを必須の成分として含有するものである。

【0008】（A）成分として用いられるバインダーポリマーは、少なくとも酸基を有するモノマー（A-1）およびマクロモノマー（A-2）を含有してなるモノマーの共重合体である。ここで、酸基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられる。

【0009】酸基を有するモノマー（A-1）としては、分子中に少なくとも1個以上のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸を用いることができ、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸などが挙げられる。これらは単独で若しくは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0010】マクロモノマー（A-2）は、分子内に重

合性炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する、数平均分子量が1000~10000の化合物である。このようなマクロモノマー(A-2)の具体例としては、それぞれ少なくとも一方の末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート、ポリシリコンなどが挙げられる。

【0011】マクロモノマー(A-2)の市販品としては、東亜合成化学工業(株)製の「AS-6」(末端メタクリロイル化ポリスチレン、数平均分子量約6000)、「AA-6」(末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレート、数平均分子量約6000)、「AB-6」(末端メタクリロイル化ポリブチルアクリレート、数平均分子量約6000)などが挙げられる。

【0012】バインダーポリマーを得るためのモノマーとしては、上記の酸基を有するモノマー(A-1)およびマクロモノマー(A-2)と共に、これらの少なくとも一方と共重合可能な不飽和結合を有するコモノマー(A-3)を併用することができる。このようなコモノマー(A-3)の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの分子中に少なくとも1個以上のアルコール性水酸基を有する不飽和化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル類；アミノエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物類；1,3-ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエン類などが挙げられる。これらは、単独で若しくは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】このようなモノマーをラジカル重合することにより、(A)成分であるバインダーポリマーが得られる。モノマーの重合を行う際には、連鎖移動剤を使用することができる。この連鎖移動剤としては、カラーフィルター製造時の熱による変色が少ない点で、 α -メチルスチレンダイマーを用いることが好ましい。 α -メチルスチレンダイマーは、異性体として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(以下、「(イ)成分」という。)、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン(以下、「(ロ)成分」という。)および1,

1,3-トリメチル-3-フェニルインダン(以下、「(ハ)成分」という。)があるが、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーを得るための連鎖移動剤に用いられる α -メチルスチレンダイマーは、好ましくは(イ)成分が40重量%以上で(ロ)成分および/または(ハ)成分が60重量%以下、より好ましくは(イ)成分が50重量%以上で(ロ)成分および/または(ハ)成分が50重量%以下、特に好ましくは(イ)成分が70重量%以上で(ロ)成分および/または(ハ)成分が30重量%以下のものである。連鎖移動剤の使用割合は、モノマーの合計量100重量部に対して0.01~20重量部、特に0.1~10重量部であることが好ましい。

【0014】このようにして得られるバインダーポリマーの具体例としては、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体などが挙げられる。

【0015】上記の酸基を有するモノマー(A-1)に由来する構成単位を含有する共重合体は、アルカリ溶解性を有する。特に酸基を有するモノマー(A-1)およびマクロモノマー(A-2)が共重合された共重合体は、アルカリ現像液に対して優れた溶解性を有するものとなり、従って、これを(A)成分として用いた放射線硬化性組成物は、アルカリ現像液に対する未溶解物の生成が本質的に少ないものとなり、現像処理において基板の画素形成部以外の個所における地汚れ、膜残りなどが発生しにくいものである。また、酸基を有するモノマー(A-1)が共重合された共重合体を(A)成分とする場合に得られる画素形成体は、アルカリ現像液に過剰に溶解することがなく、基板に対して優れた密着性を有するため、基板から脱落しにくいものである。また、マクロモノマー(A-2)が共重合された共重合体を(A)成分とする場合に形成される放射線硬化性組成物層は、厚みの均一性が高く、しかも、転写時における剥離性が高いものである。

【0016】このような(A)成分として用いられるバインダーポリマーにおいては、酸基を有するモノマー(A-1)の共重合割合が、5~50重量%、特に10~40重量%であることが好ましい。また、マクロモノ

マ (A-2) の共重合割合が、1~50重量%、特に5~20重量%であることが好ましい。

【0017】(A)成分において、酸基を有するモノマー(A-1)の共重合割合が5重量%未満の場合には、得られる放射線硬化性組成物は、アルカリ現像液に対する溶解性が低くなる傾向がある。一方、酸基を有するモノマー(A-1)の共重合割合が50重量%を超える場合には、現像時に画素形成体が基板から脱落する場合があり、また、画素表面の膜荒れが生じやすくなる傾向がある。

【0018】また、マクロモノマー(A-2)の共重合割合が1重量%未満の場合には、現像性、剥離性などが悪化する傾向がある。一方、マクロモノマー(A-2)の共重合割合が50重量%を超える場合には、現像性、膜厚の均一性などが悪化する傾向がある。

【0019】(A)成分として用いられるバインダーポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、キャリアー：テトラヒドロフラン)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」という。)が、3000~30000、特に5000~100000であることが好ましい。このような分子量を有するバインダーポリマーを(A)成分として用いることによって、厚みの均一性が高く、しかも、転写時における剥離性が高い放射線硬化性組成物層を確実に形成することができる。また、現像処理において、画素形成体の周辺に未溶解物が発生しにくく、これにより、シャープなパターンエッジを有する画素アレイを形成できると共に、基板の画素形成部以外の個所における地汚れ、膜残りなどが発生しにくいものとなる。

【0020】(B)成分として用いられる多官能性モノマーの具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの2官能以上の多官能アクリレート類、またはこれらのオリゴマーなどが挙げられる。これらの中では、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートまたはペンタエリスリトールトリアクリレートが、強度の高い硬化膜が形成されて強度の高い画素が得られる点、表面の平滑性に優れた画素が得られる点、および画素形成部以外での未溶解物が発生しにくい点で好ましい。

【0021】(B)成分の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、5~500重量部、好ましくは20~300重量部である。この割合が5重量部未満である場合には、画素強度または画素表面の平滑性が不

部を超える場合には、アルカリ解像性が低下したり、画素形成部以外に未溶解物が発生する傾向がある。

【0022】(C)成分として用いられる光ラジカル発生剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-アジドベンズアルデヒド、4-アジドアセトフェノン、4-アジドベンズアルアセトフェノン、アジドビレン、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド、ジベンゾイル、ベンゾインチノイソブチルエーテル、N-フェニル-チオアクリドン、トリフェニルビリリウムパークロレート、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-[(2'-フリル)ビニレン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-メチル-2'-フリル)ビニレン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾールなどが挙げられる。

【0023】これらの中で、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-[(2'-フリル)ビニレン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-[(5'-メチル-2'-フリル)ビニレン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)

4'-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールが、現像時に基板からの画素形成体の脱落が発生しないこと、高い画素強度または感度が得られることなどの点で好ましい。これらの光ラジカル発生剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】(C)成分の使用割合は、(B)成分に対して、0.01~200重量%、特に、1~120重量%であることが好ましい。この割合が0.01重量部未満の場合には、放射線照射処理において十分に硬化反応が行われず、画素形成体にアンダーカットが生じる場合がある。また、この割合が200重量部を超える場合には、現像時に画素形成体が基板から脱落する傾向があり、画素形成部以外に未溶解物が発生することがある。

【0025】(D)成分として用いられる着色剤としては、顔料または染料が用いられる。顔料としては、有機顔料および無機顔料が挙げられる。染料としては、油溶性染料、水溶性染料、スピリット染料および分散染料が挙げられる。これらの着色剤のうち、顔料を用いることが好ましい。有機顔料としては、例えばカーボンブラックおよびカラーインデックスCI (The Society of Dyers and Colourists 出版) でピグメント (Pigment) に分類されている種々の化合物を用いることができる。また、無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩などの金属化合物が挙げられ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモンなどの金属の酸化物または複合酸化物を用いることができる。

【0026】このような顔料の具体例としては、カラーインデックスCI番号で示すと、C. I. Pigment Yellow 12、同13、同14、同16、同17、同24、同31、同53、同55、同81、同83、同106、同110、同154、同173、同174、同176、C. I. Pigment Orange 36、同43、同51、C. I. Pigment Red 9、同57:1、同105、同114、同144、同149、同176、同177、同208、C. I. Pigment Violet 14、同19、同23、同29、C. I. Pigment Blue 15、同15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6、同16、同22、同28、C. I. Pigment Green 7、同15、同25、同36、C. I. Pigment Brown 28、C. I. Pigment Black 1、同6、同7、同8、同9、同11、C. I. Pigment White 6などが挙げられる。これらの顔料は、単独で若しくは2種類以上を混合することにより調色して用いることができる。

【0027】(D)成分の使用割合は、放射線硬化性組

成物中の(A)成分100重量部に対して、通常、10~1000重量部、好ましくは20~500重量部である。この割合が10重量部未満である場合には、カラーフィルターの画素形成体として十分な色濃度が得られにくくなり、一方、この割合が1000重量部を超える場合には、画素形成部以外の個所に未溶解物が生じることがある。

【0028】本発明の放射線硬化性組成物においては、通常、有機溶剤を用い、これに各成分を溶解または分散した状態で使用する。この有機溶剤としては、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および必要に応じて添加されるその他の成分を溶解または分散し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものであればよい。この有機溶剤は、放射線硬化性組成物層が形成される際には、ほとんどが揮発される。このような有機溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エトキシエチルアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシブタン酸エチルなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

【0029】さらに、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリン酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチ

・ ロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を併用することもできる。これらの有機溶剤は、単独で若しくは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0030】これらのうち、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-10
メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、メチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ビルビン酸エチル、γ-ブチロラクトンなどが、溶解性、顔料分散性、塗布性などの点で好ましい。

【0031】有機溶剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、100~10000重量部、好ましくは500~5000重量部である。

【0032】本発明の放射線硬化性組成物においては、アルカリ現像液に対する溶解性を高め、かつ、現像処理後における未溶解物の残存をさらに少なくするために、有機酸よりなる成分を含有させることができる。この成分としては、分子量が1000以下であって、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する脂肪族カルボン酸またはアリール基含有カルボン酸を用いることが好ましい。

【0033】上記の脂肪族カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸などのモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸などのジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸などのトリカルボン酸などが挙げられる。

【0034】また、上記のアリール基含有カルボン酸としては、アリール基に直接カルボキシル基が結合した芳香族カルボン酸、およびアリール基に炭素結合を介してカルボキシル基が結合したカルボン酸を用いることができ、その具体例としては、安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリット酸、メシチレン酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロバ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニル

コハク酸、アトロバ酸、ケイ皮酸、シンナミリデン酸、クマル酸、ウンベル酸などが挙げられる。これらの有機酸は、単独で若しくは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0035】これらのうち、アジピン酸、マロン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、フタル酸などの脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸が、アルカリ溶解性、有機溶剤に対する溶解性、現像処理時における未溶解物の発生防止などの点で特に好ましい。

【0036】有機酸よりなる成分の使用割合は、有機溶剤を含めた組成物全体に対して、通常10重量%以下、好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.01~1重量%である。この成分の使用割合が10重量%を超える場合には、当該放射線硬化性組成物により得られる画素形成体は、基板に対する密着性が低くなる。

【0037】また、本発明の放射線硬化性組成物においては、転写時における支持体からの剥離性を高めるために、フッ素系界面活性剤を含有させることができる。フッ素系界面活性剤としては、BM-1000（ビーエム・ヘミー社製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成社製）、メガファックF171、同F172、同F173（以上、大日本インキ社製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-1068（以上、旭硝子社製）の商品名で市販されているものが挙げられる。

【0038】フッ素系界面活性剤の使用割合は、有機溶剤を含めた組成物全体に対して、通常10重量%以下、好ましくは0.0001~10重量%、より好ましくは0.001~1重量%である。フッ素系界面活性剤の使用割合が10重量%を超える場合には、厚みの均一性の高い放射線硬化性組成物層を形成しにくくなり、また、当該放射線硬化性組成物により得られる画素形成体は、基板に対する密着性が低いものとなる。

【0039】本発明の放射線硬化性組成物には、光架橋剤または光増感剤として機能し得る官能基を主鎖または側鎖中に有する高分子化合物がさらに含有されていてもよい。このような高分子化合物の具体例としては、4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂との縮合物、4-アクリロイルフェニルシンナモイルエステルの重合物または共重合物、1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエンなどが挙げられる。このような光架橋剤または光増感剤の使用割合は、通常、光ラジカル発生剤100重量部に対して、200重量部以下である。

【0040】さらに、本発明の放射線硬化性組成物においては、必要に応じて上記以外の種々の添加剤が含まれていてもよい。このような添加剤としては、ガラス、アルミナなどの充填剤；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロアルキルアクリレートなどの高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤などのフッ素系界面活性剤以外の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどの密着促進剤；2，2-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2，6-ジ-tert-ブチルフェノールなどの酸化防止剤；2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウムなどの凝集防止剤が挙げられる。

【0041】本発明の放射線硬化性組成物層を硬化させるための硬化用放射線としては、波長190～450nmの範囲の光を含むものを用いることが好ましい。なお、この場合の放射線の照射エネルギー量としては、1～1000mJ/cm²であることが好ましい。

【0042】また、本発明の放射線硬化性組成物層の現像液としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドなどのアルカリ性水溶液を用いることが好ましい。この場合の現像処理条件としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ現像法、バドル（液盛り）現像法などを適用することができ、通常の現像時間は5～300秒間である。

【0043】本発明の放射線硬化性組成物を用いることにより、例えば次のようにしてカラーフィルターが製造される。フィルム状の支持体上に、例えば赤色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物を塗布し、加熱処理を行って有機溶剤を蒸発させることにより、支持体上に放射線硬化性組成物層が形成されたドライフィルムを製造する。そして、この放射線硬化性組成物層が形成された支持体をラミネーターを用いてカラーフィルター形成用の基板にラミネートする。このときのラミネート温度は80～180℃、ラミネート圧力は0.1～10kg/cm²、ラミネート速度は200～2000mm/minがそれぞれ好ましい。その後、放射線硬化性組成物層を支持体から剥離させることにより、放射線硬化性組成物層を基板に転写する。次いで、この転写膜にフォトマスクを介して硬化用放射線を照射して放射線照射処理を行い、その後、現像液を用いて現像処理を行って転写膜における放射線が照射されていない部分を溶解除去することにより、赤色の画素形成体が特定のパターンに従って配置された赤色の画素アレイを形成する。そして、緑色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物および青色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物のそれぞれを用い、上記と同様にして、ドライフィルムの製造、放射線硬化性組成物層の転写、転写膜の放射線照射処理および現像処理を行い、緑色の画素アレイおよび青色の画素アレイを同一の基板上に形成することにより、赤色、緑色および青色の三原色の画素アレイが配置されてなるカラーフィルターが得られる。

10

20

30

40

50

cm²、ラミネート速度は200～2000mm/minがそれぞれ好ましい。その後、放射線硬化性組成物層を支持体から剥離させることにより、放射線硬化性組成物層を基板に転写する。次いで、この転写膜にフォトマスクを介して硬化用放射線を照射して放射線照射処理を行い、その後、現像液を用いて現像処理を行って転写膜における放射線が照射されていない部分を溶解除去することにより、赤色の画素形成体が特定のパターンに従って配置された赤色の画素アレイを形成する。そして、緑色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物および青色の着色剤が分散された放射線硬化性組成物のそれぞれを用い、上記と同様にして、ドライフィルムの製造、放射線硬化性組成物層の転写、転写膜の放射線照射処理および現像処理を行い、緑色の画素アレイおよび青色の画素アレイを同一の基板上に形成することにより、赤色、緑色および青色の三原色の画素アレイが配置されてなるカラーフィルターが得られる。

【0044】以上において、ドライフィルムを製造するために用いられる支持体としては、加熱下および/または加圧下において、著しい変形、収縮もしくは膨張が生じないものであれば、特に限定にされるものではない。このような支持体の具体例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリマーラミネート紙ガラス板などが挙げられる。また、支持体上に形成される放射線硬化性組成物層の厚みは、0.5～50μmであることが好ましい。また、放射線硬化性組成物層の支持体からの剥離性を高めるために、放射線硬化性組成物を支持体の表面に塗布する前に、当該支持体の表面上に離型層などの下引き層を形成してもよい。また、ドライフィルムを基板にラミネートする前に、当該ドライフィルムおよび基板のいずれか一方または両方の表面上に、感圧接着剤層あるいは感熱接着剤層を形成してもよい。

【0045】本発明のドライフィルム製造用放射線硬化性組成物の好ましい態様は次のとおりである。

（1）バインダーポリマー（A）、多官能性モノマー（B）、光ラジカル発生剤（C）および着色剤（D）を含有してなり、前記バインダーポリマー（A）が少なくとも酸基を有するモノマーおよびマクロモノマーを含有してなるモノマーの共重合体である放射線硬化性組成物が、フィルム状の支持体上に塗布され、放射線硬化性組成物層が形成されてなるドライフィルム。

（2）バインダーポリマー（A）が、少なくとも1個以上のカルボキシル基を有するモノマー、マクロモノマーおよびこれらと共重合可能なコモノマーからなるモノマー組成物を重合して得られるカルボキシル基含有共重合体であるドライフィルム製造用放射線硬化性組成物。

（3）バインダーポリマー（A）、多官能性モノマー（B）、光ラジカル発生剤（C）および顔料（D）と共

に、さらに有機酸(F)が含有されているドライフィルム製造用放射線硬化性組成物。

(4) バインダーポリマー(A)、多官能性モノマー(B)、光ラジカル発生剤(C)および顔料(D)と共に、さらにフッ素系界面活性剤(G)が含有されているドライフィルム製造用放射線硬化性組成物。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】【実施例1】(A)成分としてメタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー(東亜合成化学工業(株)製、AS-6)共重合体(共重合組成比(重量比):25/65/10、重量平均分子量:55000)50重量部、(B)成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート30重量部、(C)成分としてビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド5重量部、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン15重量部、(D)成分として緑色顔料(C. I. Pigment Green 7)60重量部、並びに有機溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル600重量部を用いて、放射線硬化性組成物1を製造した。

【0048】この放射線硬化性組成物1を、厚みが50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムよりなる支持体の表面に塗布した後、熱風乾燥機を用いて乾燥することにより、支持体上に厚みが2 μ mの放射線硬化性組成物層を形成してドライフィルムを製造した。

【0049】次いで、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ(SiO₂)膜が形成されたソーダガラス製の基板の表面上に、画素形成部を区画するよう遮光層を形成し、この遮光層が形成された基板の表面上に、放射線硬化性組成物層が形成された支持体を当該放射線硬化性組成物層が対接するよう重ね合わせ、100℃の熱ロールを用いて、ラミネート圧力が1.8kg/cm²、ラミネート速度が1.2m/minの条件で、熱ラミネート処理を行い、その後、放射線硬化性組成物層を支持体から剥離させることにより、基板上に放射線硬化性組成物1よりなる転写膜を形成した。この基板を冷却した後、高圧水銀ランプを用いて、基板の転写膜にフォトマスクを介して波長365nm、405nmおよび436nmの光を含む100mJ/cm²の紫外線を1秒間照射して放射線照射処理を行った。次いで、25℃の0.1重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬して現像処理を行い、その後、超純水で洗浄して風乾し、さらに180℃で30分間ポストベークを行うことにより、各々20 μ m×20 μ mの大きさの緑色の画素形成体よりなる緑色の画素アレイを形成した。

【0050】以上において、ドライフィルムの転写後における転写膜の厚みの均一性を調べたところ、±5%以下と良好なものであり、この転写膜を観察したところ、膜の欠損、膜の表面荒れなどがなく、転写性が良好なものであった。また、上記の処理操作後において、基板を光学顕微鏡によって観察したところ、基板上に未溶解物の残存は認められなかった。

【0051】【実施例2】(A)成分としてメタクリル酸/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー(東亜合成化学工業(株)製、AS-6)共重合体(共重合組成比(重量比):15/60/15/10、重量平均分子量:25000)50重量部、(B)成分としてペンタエリスリトールトリアクリレート90重量部、(C)成分として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン「イルガキュア184(チバガイギー社製)」30重量部、(D)成分として赤色顔料(C. I. Pigment Red 177)80重量部および黄色顔料(C. I. Pigment Yellow 83)20重量部、有機溶剤としてエチル-3-エトキシプロピオネート1200重量部、並びに有機酸成分としてマロン酸3重量部を用いて、放射線硬化性組成物2を製造した。

【0052】次いで、放射線硬化性組成物1の代わりに放射線硬化性組成物2を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてドライフィルムを製造し、赤色の画素アレイを形成した。以上において、放射線硬化性組成物層の転写後における転写膜の厚みの均一性を調べたところ、±5%以下と良好なものであり、この転写膜を観察したところ、膜の欠損、膜の表面荒れなどがなく、転写性が良好なものであった。また、上記の処理操作後において、基板を光学顕微鏡によって観察したところ、基板上に未溶解物の残存は認められなかった。また、得られた画素アレイを光学顕微鏡により詳細に観察したところ、未溶解物は認められなかった。

【0053】【実施例3】(A)成分としてメタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー(東亜合成化学工業(株)製、AA-6)共重合体(共重合組成比(重量比):25/65/10、重量平均分子量:45000)50重量部、(B)成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート40重量部、(C)成分として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン24重量部、(D)成分として青色顔料(C. I. Pigment Blue 15:6)80重量部、有機溶剤としてエチルセロソルブアセテート700重量部、有機酸成分としてアジピン酸6重量部、およびフッ素系界面活性剤「メガファックF172(大日本インキ社製)」1重量部を用いて、放射線硬化性組成物3を製造した。

【0054】次いで、放射線硬化性組成物1の代わりに放射線硬化性組成物3を用いたこと以外は、実施例1と

同様にしてドライフィルムを製造し、青色の画素アレイを形成した。以上において、放射線硬化性組成物層の転写後における転写膜の厚みの均一性を調べたところ、±5%以下と良好なものであり、この転写膜を観察したところ、表面荒れや剥離等の欠陥は認められなかった。また、上記の処理操作後において、基板を光学顕微鏡によって観察したところ、基板上に未溶解物の残存は認められなかった。また、得られた画素アレイを光学顕微鏡により詳細に観察したところ、未溶解物は認められなかった。

【0055】〔実施例4〕(A)成分としてメタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー（東亜合成化学工業（株）製、AS-6）共重合体（共重合組成比（重量比）：25／65／10、重量平均分子量：50000）50重量部、(B)成分としてジベンタエリスリトールヘキサアクリレート30重量部、(C)成分として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン24重量部、(D)成分として黒色顔料（C. I. Pigment Black 7）100重量部、有機溶剤としてエチルセロソルブアセテート700重量部、有機酸成分としてシトラコン酸3重量部、およびフッ素系界面活性剤「サーフロンS-382（旭硝子製）1重量部を用いて、放射線硬化性組成物4を製造した。

【0056】次いで、放射線硬化性組成物1の代わりに放射線硬化性組成物4を用い、基板上に遮光層を形成しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてドライフィルムを製造し、黒色の画素アレイを形成した。以上において、放射線硬化性組成物層の転写後における転写膜の厚みの均一性を調べたところ、±5%以下と良好なものであり、この転写膜を観察したところ、表面荒れや剥離等の欠陥は認められなかった。また、上記の処理操作後において、基板を光学顕微鏡によって観察したところ、*

*基板上に未溶解物の残存は認められなかった。また、得られた画素アレイを光学顕微鏡により詳細に観察したところ、未溶解物は認められなかった。

【0057】〔比較例〕バインダーポリマーとしてメタクリル酸／ベンジルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体（共重合組成比（重量比）：15／70／15、重量平均分子量：50000）50重量部、多官能性モノマーとしてペンタエリスリトールトリアクリレート90重量部、光ラジカル発生剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン「イルガキュア184（チバガイギー社製）」30重量部、着色剤として赤色顔料（C. I. Pigment Red 177）80重量部および黄色顔料（C. I. Pigment Yellow 83）20重量部、有機溶剤としてエチル3-エトキシプロピオネート1200重量部、並びに有機酸としてマロン酸3重量部を用いて、比較用の放射線硬化性組成物5を製造した。この比較例は、バインダーポリマーとして、マクロモノマー（A-2）が共重合されていない共重合体を使用した例である。次いで、放射線硬化性組成物1の代わりに放射線硬化性組成物5を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてドライフィルムを製造し、赤色の画素アレイを形成した。以上において、放射線硬化性組成物層の転写後における転写膜の厚みの均一性を調べたところ、±9%であった。また、この転写膜を観察したところ、膜の欠損があり、転写性が不良なものであった。

【0058】

【発明の効果】本発明のドライフィルム製造用放射線硬化性組成物によれば、厚みの均一性が高く、支持体からの剥離性が高く転写性に優れた放射線硬化性組成物層を形成することができ、しかも、カラーフィルターの製造に供された場合に、現像処理において未溶解物が残存することを有効に防止することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G03F 7/038

識別記号

505

庁内整理番号

F I

G03F 7/038

技術表示箇所

505